

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78763

Tatsuo TABARU, et al.

Appln. No.: 10/765,831

Group Art Unit: Unknown

Confirmation No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: January 29, 2004

For: METHOD FOR FORMING FILM

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

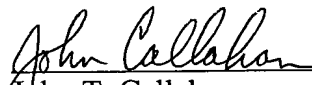
Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER


John T. Callahan
Registration No. 32,607

Enclosures: JAPAN 2003-022778

Date: April 2, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

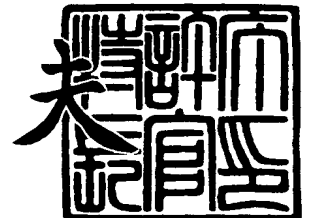
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 2 7 7 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 2 7 7 8]

出 願 人 独 立 行 政 法 人 産 業 技 術 総 合 研 究 所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 4 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 337Q02057

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人
産業技術総合研究所 九州センター内

【氏名】 田原 竜夫

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人
産業技術総合研究所 九州センター内

【氏名】 菖蒲 一久

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人
産業技術総合研究所 九州センター内

【氏名】 平井 寿敏

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人
産業技術総合研究所 九州センター内

【氏名】 坂本 満

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 皮膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材との界面に中間層を有する皮膜を、基材の表面に形成する皮膜形成方法であって、

上記基材を酸化して基材の酸化物の層を形成する予備酸化工程と、

上記基材の酸化物よりも生成エンタルピーの低い酸化物を生成する元素を含む合金あるいは化合物を少なくとも 1 種含む被覆材料で上記表面を被覆して、上記皮膜を形成する被覆工程とを含むことを特徴とする皮膜形成方法。

【請求項 2】

上記被覆工程は、加熱工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の皮膜形成方法。

【請求項 3】

上記被覆工程は、加圧工程を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の皮膜形成方法。

【請求項 4】

上記被覆工程では、ホットプレス焼結、プラズマ溶射法、熱間等方圧加圧焼結、または放電プラズマ焼結のいずれかにより皮膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の皮膜形成方法。

【請求項 5】

上記被覆材料は、基材の酸化物よりも生成エンタルピーの低い酸化物を生成する化合物として、アルミニウムを含む化合物を用いることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の皮膜形成方法。

【請求項 6】

上記被覆材料は、1000℃以上の高温で被覆層の表面にアルミナ層を形成する Ni-Al 系合金、Pt-Al 系合金、Fe-Al 系合金、Mo-Si-Al 系合金、Co-Al 系合金、Cr-Al 系合金、Ir-Al 系合金またはこれらの金属間化合物の中から選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求

項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の皮膜形成方法。

【請求項 7】

上記被覆材料は、 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ で表される、モリブデン基金属間化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の皮膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材表面に、中間層を有する皮膜を形成する技術に関するものである。特に、耐熱材料表面に、耐熱性の耐酸化性皮膜を形成する方法に関するものである。さらに、詳しくは、本発明は、基材となる耐熱材料の酸化防止のために、その表面に、高温酸化雰囲気において酸化アルミニウム皮膜を形成する一種以上の合金層、金属間化合物層、セラミクス層からなる材料を被覆することによる耐酸化性付加技術に関するものであり、発電用タービン、航空機エンジン等の燃焼器やタービンといった高温部材に応用できるものである。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル基超合金に代表される、高い高温強度と優れた耐酸化性を有する耐熱材料が、発電用ガスタービンや航空機エンジン用材料として用いられてきた。これら燃焼機関においては、より高いエネルギー効率を達成するために、材料の耐熱温度を向上させるためのさまざまな研究開発が進められてきた。その結果、近年では単結晶ニッケル基超合金が実用化されるに至っている。しかしながら、その耐熱温度は、 1075°C にまで至り、ニッケルの融点である 1455°C からみて、すでに限界に達したといわれている。

【0003】

そこで、ニッケル基超合金に代わる新規な耐熱材料の開発に期待が寄せられ、金属間化合物やセラミクス、あるいはニッケルよりも融点の高い高融点金属を基とする各種構造用耐熱材料の研究が盛んに実施されている。しかしながら、いまだニッケル基超合金に代わる新規耐熱材料は、実用化されていない。

【0004】

上記の金属間化合物やセラミクスは、本来高温強度や耐酸化性の点で優れるが、低温では脆性であるため材料としての信頼性が低いという点が最大の問題である。この問題については、長年にわたり多くの研究がなされてきたが、本質的に解決困難な問題であり、いまだ広範な実用化には至っていない。近年では、繊維強化による信頼性改善も検討されているが、大幅なコストアップが避けられないため、研究段階にとどまっている。

【0005】

他方、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデンに代表される高融点金属を基とする材料は、材料としての信頼性は本来優れており、高温強度も優れたものが得られる。これらの材料は耐酸化性が本質的に劣るため、その改善のためにさまざまな検討がなされてきた。しかしながら、今のところ、これらの材料自体に十分な耐酸化性を付与することはできていない。そこで、高温強度を担う高融点金属材料基材の上に、優れた耐酸化性を有する材料を被覆する試みが成されている。（例えば、特許文献1～4参照）

このような耐酸化性材料としては、各種アルミニウム含有合金材料がある。例えば、通常NiCrAlYで表されるニッケル基合金は、高温酸化雰囲気で表面に緻密な酸化アルミニウム皮膜を形成する。この酸化アルミニウム皮膜が耐酸化性を発揮する。しかしながら、さらに高温酸化雰囲気において長時間経過した後は、上記酸化アルミニウム皮膜直下でAlの枯渇が起こり、Alの含有量が著しく少ない層が生じる。Alが枯渇しアルミニウムを供給することができなくなると強度の低い酸化アルミニウム層が割れた場合等には、酸化アルミニウム皮膜を形成することができなくなり、耐酸化性が低下してしまう。そのため、NiCrAlYは1100℃程度以下での利用に用いられるに留まる。

【0006】

より高温での利用には、より融点の高いアルミニウム含有材料、例えば金属間化合物NiAl、PtAlやMo(SiAl)₂などが有効である。しかし、このような融点の高いアルミニウム含有材料からなる被覆材料さえも、高融点金属基材からなる基材に直接被覆すると、特に1000℃を超える高温では、元素の拡散速度が急激に増すため、基材と被覆材料との間に反応層やボイドが生じる

とともに、熱サイクルによる亀裂の発生もみられようになる。その結果、被覆材料の破壊や脱落などが起こり、耐酸化性の著しい低下が生じてしまうという問題がある。

【0007】

この問題に対しては、基材と被覆材料との間に、反応防止のための中間層を導入することが効果的である。しかし、基材と被覆材料との間の反応を十分に防止するためには、中間層は緻密なものでなければならない。また一般の複雑な基材に対して、緻密な中間層を効果的に形成する技術が必要となる。（例えば、特許文献5、6、非特許文献1参照）。そのような技術として、従来は、化学気相蒸着法（CVD）により中間層を基材に被覆形成し、その中間層上にプラズマ溶射法で再度耐酸化性材料を被覆するという方法などが検討されてきた

【0008】

【特許文献1】

特開平5-125519号公報（公開日：1993年5月21日）

【0009】

【特許文献2】

特開2001-152273号公報（公開日：2001年6月5日）

【0010】

【特許文献3】

特開2002-327284号公報（公開日：2002年11月15日）

【0011】

【特許文献4】

特開2002-155380号公報（公開日：2002年5月31日）

【0012】

【特許文献5】

特開2002-288557号公報（公開日：2001年10月19日）

【0013】

【特許文献6】

特開2002-167638号公報（公開日：2002年6月11日）

【0014】

【非特許文献1】

L. Shawand R. Abbaschian, 「Journal of American Ceramic Society」, 7
6巻 1993年 p2305-2311

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の方法では、2度の皮膜形成処理が必要であり、皮膜を容易にかつ低コストで形成することが困難である。また、特許文献6に記載の技術では、拡散防止層（中間層）としてのアルミナ層を形成するためにアルミ箔を挟む必要がある。従って、任意形状の基材と耐酸化層との間全面に、均一にアルミ箔を挟むことは困難であるため、均一にアルミナ層を形成させることは困難である。そのため、より均一、容易且つ低コストで拡散防止層を有する皮膜を形成する技術が求められている。

【0016】

本発明は、上記の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、基材との界面に拡散防止層を有する皮膜を、均一、容易且つ低コストに形成する方法を提供することにある。また、特に、高融点金属基材料等の基材に対して、効果的な耐酸化性付与技術を開発することを目的として成されたものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、あらかじめ高融点金属基材を低温で若干酸化させる前処理によって、基材表層部全面に酸化物層を形成し、その後、上記酸化物層上に高温酸化雰囲気において酸化アルミニウムを形成する耐酸化性材料で被覆する方法が、極めて有効な手段であることを見出し、その知見を基に本発明を成すに至った。

【0018】

本発明の皮膜形成方法は、基材との界面に中間層を有する皮膜を、基材の表面に形成する皮膜形成方法であって、上記基材を酸化して基材の酸化物の層を形成する予備酸化工程と、上記基材の酸化物よりも生成エンタルピーの低い酸化物を

生成する元素を含む合金あるいは化合物を少なくとも1種含む被覆材料で上記表面を被覆して、上記皮膜を形成する被覆工程とを含むことを特徴としている。

【0019】

上記の方法によれば、被覆材料に、基材の酸化物よりも生成エンタルピーの低い酸化物を生成する化合物が含まれているため、より安定化するために、基材の酸化物が還元されて基材に戻るとともに、上記化合物が酸化されて基材と被覆材料との間に酸化物の層である中間層が形成される。つまり、予備酸化工程と被覆材料の層を形成するのみの簡単な工程で、中間層と被覆材料の層とを含む皮膜を形成することができる。また、上記予備酸化工程では、基材表面を容易にほぼ均一に酸化することができるので、均一な厚さの中間層を容易に形成することができる。さらに、中間層と被覆材料の層とを含む皮膜を1回の層形成の工程で形成することができるため、低コスト化が可能である。

【0020】

上記被覆工程では、エネルギーを付与することにより、中間層の形成を促進することができる。例えば、加熱工程によりエネルギーを付与して、中間層の形成を促進することができる。また、上記被覆工程は、加圧工程を含むことにより、緻密な中間層を形成することができる。

【0021】

また、上記被覆工程では、ホットプレス焼結、プラズマ溶射法、熱間等方圧加圧焼結、または放電プラズマ焼結のいずれかにより皮膜を形成することが好ましい。この構成によれば、ホットプレス焼結、プラズマ溶射法、熱間等方圧加圧焼結、または放電プラズマ焼結のいずれかを用いているため、基材の酸化物の還元および上記化合物の酸化を促進するとともに緻密な皮膜を形成することができる。したがって、より容易に中間層を形成することができる。

【0022】

本発明の皮膜形成方法は、上記の方法に加えて、上記被覆材料は、基材の酸化物よりも生成エンタルピーの低い酸化物を生成する化合物として、アルミニウムを含む化合物を用いることが好ましい。

【0023】

上記の方法によれば、アルミニウムが酸化されてアルミナ層からなる中間層が形成される。このアルミナ層により、基材と被覆材料からなる層との間の原子の拡散を防止することができるので、基材と被覆材料との界面を安定化することができる。従って、皮膜で基材を保護することができる。

【0024】

本発明の皮膜形成方法は、上記の方法に加えて、上記被覆材料は、1000℃以上の高温で被覆層の表面にアルミナ層を形成するNi-Al系合金、Pt-Al系合金、Fe-Al系合金、Mo-Si-Al系合金、Co-Al系合金、Cr-Al系合金、Ir-Al系合金またはこれらの金属間化合物の中から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0025】

上記の方法によれば、1000℃以上の高温で被覆層の表面に耐酸化性を有するアルミナ層を形成する被覆材料を用いているので、基材に耐酸化性を付与することができる。

【0026】

本発明の皮膜形成方法は、上記の方法に加えて、上記被覆材料は、 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ で表される、モリブデン基金属間化合物であることが好ましい。

【0027】

上記の構成によれば、 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ は、広いAl組成幅を有した材料であるため、被覆層の表面に耐酸化性のアルミナ層が形成された後も、該表面に十分にAlを供給し続ける能力を持っている。すなわち、上記 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ から形成した被覆層を長時間有効なアルミニウムリザーバー層として機能させることができる。したがって、より一層基材の耐酸化性を向上させることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】

〔実施の形態1〕

本発明の実施の一形態について図1に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0029】

本実施の形態にかかる拡散防止層（中間層）を有する皮膜の形成方法は、図1（a）～（c）に示すように、基材1の表面を酸化して基材材料の酸化物を含む基材酸化物層2を形成する工程（予備酸化工程）と、上記基材酸化物層2上を被覆材料で被覆して拡散防止層3と被覆層4とからなる皮膜を形成する工程（皮膜形成工程）とを含む。

【0030】

上記の方法では、予備酸化工程で基材酸化物層2に導入された酸素が、次の皮膜形成工程において形成される被覆層4における基材酸化物層2との界面の領域の酸化に消費されることにより拡散防止層3が形成される。また、反対に基材酸化物層2は還元されることにより、基材1に戻る。これにより、基材1上に、拡散防止層3と被覆層4とからなる皮膜が形成される。上記拡散防止層3は、化学的に安定な物質となり、例えば基材1と被覆層4との間における元素拡散を防止することができる緻密な層となる。

【0031】

以下、各工程について、より詳細に説明する。

【0032】

上記予備酸化工程は、基材1の表面を酸化雰囲気中で酸化する工程である。この予備酸化工程により、基材1の表面が酸化され、基材酸化物層2が形成される。上記基材1の材料としては、基材材料の酸化物の生成エンタルピーが、被覆材料の酸化物の生成エンタルピーよりも高い元素を主要な構成要素としていればよく、特に限定されるわけではないが、例えば、金属、合金、金属間化合物などが挙げられる。上記基材1の材料には、好ましくは、Niを基とする材料、Feを基とする材料、Nbを基とする材料などが挙げられる。より好ましくは、1000℃以上の酸化雰囲気中で長時間利用され得る材料であるところの、Nb、Ta、W、またはMoを基とする高融点金属基材材料が挙げられる。なお、上記基材1の形状としては、いかなる形状であってもよい。また、基材1の材料を説明したように、基材酸化物層2には、基材1の表面に1種または2種以上の酸化物が含まれていることになる。

【0033】

上記皮膜形成工程では、上記基材酸化物層 2 上に被覆材料からなる被覆層 4 を、例えば減圧下で加圧焼結する方法あるいは不活性雰囲気中で加圧焼結する方法（ホットプレス焼結）、プラズマ溶射法、熱間等方圧加圧（HIP）焼結、放電プラズマ焼結（SPS）等により形成すればよい。ここで、上記被覆材料は、基材材料の酸化物よりも生成エンタルピーの低い酸化物を生成する元素を含有している。つまり、上記被覆材料は、被覆材料の酸化物の生成エンタルピーが、基材材料の酸化物の生成エンタルピーよりも低い元素を少なくとも 1 種以上含んでいればよく、特に限定されるわけではないが、例えば、金属、合金、金属間化合物などが挙げられる。そのような被覆材料としては、例えば、Ni-Al 系合金、Pt-Al 系合金、Fe-Al 系合金、Mo-Si-Al 系合金、Co-Al 系合金、Cr-Al 系合金、Ir-Al 系合金やこれらの金属間化合物などが挙げられる。中でも、基材 1 に耐酸化性を付与する場合には、利用温度で表面に十分なアルミナ（ Al_2O_3 ）層形成能を有する材料が好ましい。このアルミナ層により基材に耐酸化性が付与される。また、上記被覆材料としては、Mo（Si, Al）₂ とホウ素（B）を含む化合物（例えば、TaB₂）との複合材料を好ましく使用することができる。また、被覆材料の酸化物の生成エンタルピーが、基材材料の酸化物の生成エンタルピーよりも低い元素としては、特に限定されるわけではないが、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、ケイ素（Si）、ハフニウム（Hf）等が挙げられ、中でもアルミニウムが特に好ましい。

【0034】

この皮膜形成工程では、上記基材酸化物 2 と被覆層 4 との界面において、上記ホットプレス焼結、プラズマ溶射法、熱間等方圧加圧（HIP）焼結、放電プラズマ焼結（SPS）等によってエネルギーが供給されるため、被覆材料に含まれる基材酸化物層 2 よりもより生成エンタルピーの低い元素の酸化物が生成する。上記基材酸化物 2 と被覆層 4 との界面において被覆材料が酸化物となり、拡散防止層 3 が形成される。これにより、拡散防止層 3 と被覆層 4 とからなる皮膜が形成される。この拡散防止層 3 としては、 Al_2O_3 、MgO、 SiO_2 、 HfO_2 等から形成されていればよい。また、特に、上記皮膜形成工程では、加圧工程を含

むことにより、より緻密な拡散防止層 3 を形成することができる。

【0035】

なお、上記予備酸化工程における条件は、基材 1 の組成にもよるが、酸化が基材 1 の表面近傍で止めることができる条件が好ましい。従って、予備酸化を行う温度は、700℃以下が好ましい。また、予備酸化を行う時間は、被覆材料を酸化するための酸素を十分導入することができる時間（十分な量の基材酸化物を生成することができる時間）であればよく、短時間行うことが好ましい。

【0036】

さらに、この予備酸化の条件については、（１）皮膜形成工程後、導入された酸素がほとんど完全に拡散防止層 3 の形成に消費され、基材 1 の物性に悪影響をおよぼさない程度にのみ基材 1 中に残留するという条件、および、（２）基材 1 と被覆層 4 との反応を防止するのに十分な厚さの拡散防止層 3 を形成するのに十分な量の酸素を導入するという条件から決定される。したがって、予備酸化条件は、基材の種類によるが、例えば、大気中で行う場合、一般に 500℃～700℃で 1 時間以下程度行うことが好ましい。

【0037】

上記の方法によれば、化学的に安定な拡散防止層を形成しているので、基材と被覆層との化学的適合性の問題を効果的に解決することができる。また、基材の予備酸化および基材への 1 回の膜形成で拡散防止層と被覆層とを形成することができる。したがって、本方法は、簡便かつ低コストで拡散防止層と被覆層とを基材上に形成することができる。また、上記予備酸化工程では、基材の形状に関係なく、基材表面全体をほぼ均一に酸化することができるので、基材上に拡散防止層を均一形成することができる。

【0038】

〔実施の形態 2〕

以下に本発明の皮膜形成方法に係る高温用耐酸化性皮膜の形成方法の実施の形態について実施の形態 1 と同様に図 1 に基づいて説明する。なお、説明の便宜上、前記実施の形態 1 にて示した各部材と同一の機能を有する部材には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。

【0039】

本実施形態では、被覆材料としてアルミナ（酸化アルミニウム）皮膜を形成する耐酸化性材料を用いて、拡散防止層3と被覆層4とからなる皮膜を形成している。また、基材1の材料としては、耐熱性材料、例えば、Nb、Ta、W、またはMoを基とする高融点金属基材料である。被覆材料としては、1000℃以上の高温で表面にアルミナ層を形成するNi-Al系合金、Pt-Al系合金、Fe-Al系合金、Mo-Si-Al系合金やこれらの金属間化合物などである。

【0040】

まず、基材1表面の予備酸化を行う。これにより、基材1の表面に上記耐熱材料の酸化物からなる基材酸化物層（酸化皮膜）2が形成される。

【0041】

次に、上記予備酸化により表面に酸化皮膜2が形成された基材1を、上記被覆材料で被覆する。これにより、酸化皮膜2上に被覆層（耐酸化性材料層）4が形成される。この耐酸化性材料層4の形成は、例えば、耐酸化性材料からなる粉末中に予備酸化した基材1を埋め、減圧下で加圧焼結する方法、あるいは不活性雰囲気中で加圧焼結する方法が挙げられる。この方法では、基材1の表面に形成された酸化皮膜2が耐酸化性材料により還元されるとともに、耐酸化性材料におけるアルミニウムが酸化されて酸化アルミニウムからなる緻密な拡散防止層（中間層）3が基材1と耐酸化性材料層4との界面に形成される。この中間層3は、基材1および耐酸化性材料層4に対して化学的に安定であるため、基材1と耐酸化性材料層4との間の反応を効果的に抑制することができる。したがって、本方法では、耐酸化性材料層4と中間層3とを1つの層形成で行えるため、容易かつ低コストを実現することができる。

【0042】

また、耐酸化性材料層4を形成するのに、通常のプラズマ溶射を用いてもよい。このプラズマ溶射で耐酸化性材料層4を形成する場合には、プラズマ溶射初期に、上記耐酸化性材料に含有されるアルミニウムと酸化皮膜2における酸素との反応により、酸化アルミニウムからなる中間層3が形成される。そして、その形成された酸化アルミニウムからなる中間層3の上に耐酸化性材料層4が形成され

る。

【0043】

また、被覆材料としては、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ が好ましい。この $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ は、 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($x=0.05\sim0.6$) で示されるように、広いAl組成幅を有した材料であるため、最表面に耐酸化性アルミナ被膜を形成後も、表面に、十分にAlを供給し続ける能力を持っている。すなわち、上記 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ から形成した耐酸化性材料層3を長時間有効なアルミニウムリザーバー層として機能させることができる。

【0044】

また、上記の方法は、被覆材料中のアルミニウムの活性が高いことを利用し、前処理によって基材に導入された酸素含有層（酸化物層）中の酸素と被覆材料中のアルミニウムとを反応させ、酸素含有層を還元するとともに、基材と被覆層との間に緻密な酸化アルミニウム（アルミナ）層を形成する方法であると言い換えることができる。この界面の酸化アルミニウム層は基材と被覆材料とに対して化学的に安定であるため、基材と被覆材料との間の反応を効果的に抑制することができる。これにより、基材表面全てにおいて、基材と耐酸化性材料との反応を防止し、原子の拡散を抑止する酸化アルミニウム中間層と、耐酸化性材料との二層からなる耐酸化性皮膜を一度に形成することができる。

【0045】

以上のように、本方法では、被覆される基材と耐酸化性材料との界面を安定化することにより、基材と耐酸化性材料間での反応を防止し、かつ元素の拡散も抑制することができる。これにより、長時間安定性に優れた耐酸化性皮膜を形成できる。従って、本方法は、例えば、耐酸化性に劣るために高温酸化雰囲気中での使用が限られていた材料の耐酸化コーティング方法に適用できる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0047】

〔実施例 1〕

本実施例では、基材を、原子割合で 4 8 % N b - 1 2 % M o - 2 0 % T i - 1 0 % C - 1 0 % N となるように原材料を調整し、この原材料を用いてアーク溶解法により作製した。また、本実施例では、上記基材として、あらかじめ放電加工機により直径 1 0 mm、厚さ 1 mm の円盤上に切り出したものを用いた。

【0 0 4 8】

また、耐酸化性被覆材料は原子割合で、3 3 % M o - 4 0 . 2 % S i - 2 6 . 8 % A l となるように原材料を調整し、この原材料をアーク溶解法により溶解して作製した。この耐酸化性被覆材料は、# 2 5 0 メッシュ以下の大きさになるように粉碎して粉末にした。

【0 0 4 9】

まず、上記基材を、予め 6 0 0 °C に加熱しておいたマッフル炉の中で約 3 0 分予備酸化した。この予備酸化により、基材表面に黄色の酸化物からなる基材酸化物層が形成された。

【0 0 5 0】

なお、上記予備酸化の条件（温度ならびに時間）は、予め実施した酸化試験の結果より判断し、条件を決定した。予備酸化の条件は、基材の材料によって異なり、例えば純 N b の場合には 6 0 0 °C、1 0 分間の予備酸化で十分であった。

【0 0 5 1】

次いで、B N を塗布した内径 1 2 mm の黒鉛からなる型に、約 6 4 0 m g の耐酸化性材料粉末を入れて平らにならした後、平らにならした耐酸化性材料粉末上に予備酸化を施した基材を置いた。さらに、予備酸化を施した基材上に約 8 0 0 m g の耐酸化性材料粉末を入れて、該予備酸化を施した基材を埋めた。その後、耐酸化性材料粉末および予備酸化を施した基材を入れた型を、1 4 0 0 °C、2 0 M P a の一軸加圧下で、約 3 0 分間、真空ホットプレス焼結して、試料を作製した。

【0 0 5 2】

上記真空ホットプレス焼結により製造した耐酸化性部材の試料をその厚さ方向に切断し、その切断面を研磨後に走査型電子顕微鏡で観察した際の基材と耐酸化

性材料層の反射電子像および特性 X 線像を図 2 示す。

【0053】

図 2 に示すように、Nb を含む基材と Mo-Si-Al 耐酸化性材料層 (Si を含む層) との間には、酸化物層 (中間層) が生成している。この酸化物層は、Al および O のみが存在する連続層であることがわかる。すなわち、上記酸化物層は、アルミナ層であることが明らかである。さらに、上記アルミナ層からなる酸化物層は、基材と耐酸化性被覆材料層との全ての界面で形成されており、緻密な層であることがわかる。したがって、上記酸化物層と耐酸化性材料層とが 1 回の膜形成工程で形成できることが示された。

【0054】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【0055】

【発明の効果】

以上に詳述したように、本発明の皮膜形成方法によれば、高温強度に優れる耐熱材料等からなる基材の全面に、しかも 1 度の層形成の工程で酸化アルミニウム等からなる中間層を有する皮膜を形成することができる。また、上記皮膜を例えば高温酸化雰囲気中で酸化アルミニウム皮膜を形成できる耐酸化性材料から形成することにより、優れた耐熱・耐酸化性皮膜を有する部材を製造することができる。従って、例えば、耐酸化性に劣るために高温酸化雰囲気中での使用が限られていた材料の耐酸化コーティング方法として適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) ~ (c) は、本発明の実施の形態の皮膜形成方法における各工程における断面図である。

【図 2】

本発明の実施例における形成された皮膜を有する基材の断面の操作型電子顕微鏡像であり、(a) 反射電子像、(b) O の $K\alpha$ による X 線像、(c) Al の K

α による X 線像、(d) Si の $K\alpha$ による X 線像、(e) Nb の $K\alpha$ による X 線像である。

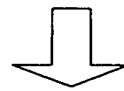
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 基材酸化物層
- 3 拡散防止層（中間層）
- 4 被覆層

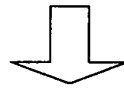
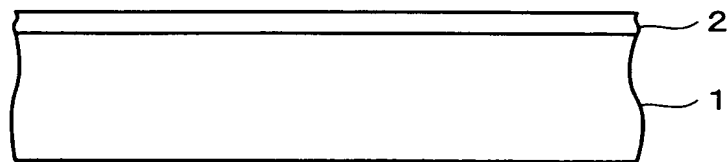
【書類名】 図面

【図 1】

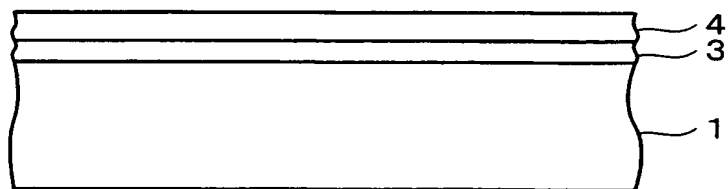
(a)



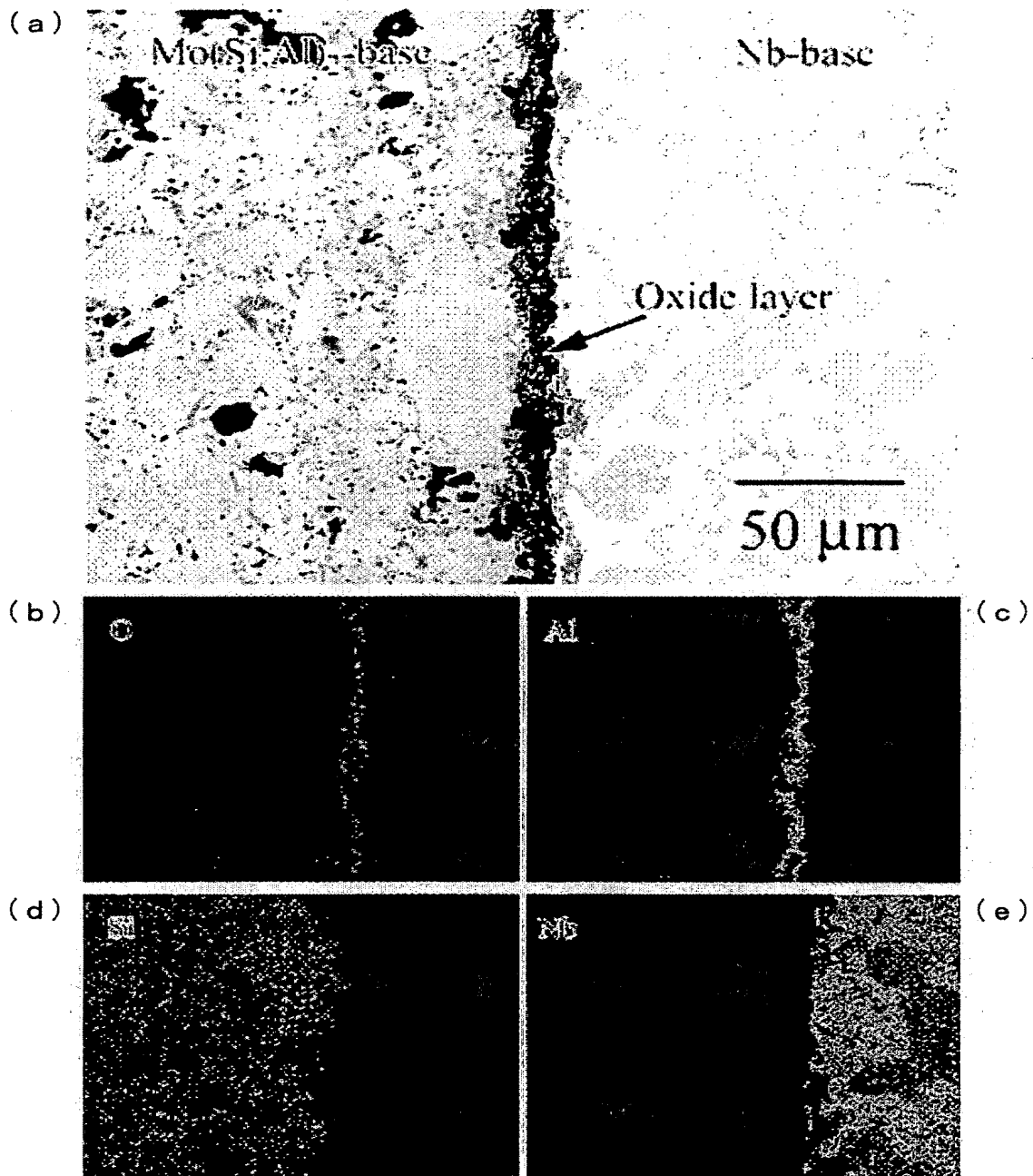
(b)



(c)



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材との界面に拡散防止層を有する皮膜を、均一、容易且つ低コストに形成する方法を提供する。

【解決手段】 基材 1 上に拡散防止層 3 と被覆層 4 とからなる皮膜を、基材 1 の表面に形成する皮膜形成方法である。上記基材 1 を酸化して基材酸化物層 2 を形成する予備酸化工程と、上記基材酸化物層 2 の酸化物よりも生成エンタルピーの低い酸化物を生成する元素を含む合金あるいは化合物を少なくとも 1 種含む被覆材料で上記表面を被覆して、拡散防止層 3 と被覆層 4 とからなる皮膜を形成する被覆工程とを含む。

【選択図】 図 1

特願 2003-022778

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所